

# XPS 研究吡啶橙掺杂玻璃\*

席淑珍 李 磊

(中国科学院长春光学精密机械研究所应用光学国家重点实验室, 长春 130021)

**摘要** 采用低温熔融法制备了磷酸盐基质玻璃及掺杂有机染料吡啶橙的有机/无机玻璃复合材料。用 X-射线光电子能谱(XPS)测试研究了二类玻璃的结构特性。 $F_{1s}$ 的 XPS 谱为双峰,说明玻璃中的 F 以两种键合状态存在。高能峰在 687.0~687.2eV,属于 P-F 键;低能峰位于 684.6~684.7eV,属于 M-F 键( $M=Sn^{2+}$  和或  $Pb^{2+}$ )。 $O_{1s}$ 谱给出了桥氧(BO)和非桥氧(NBO)的相对含量。有机染料吡啶橙掺杂到基质玻璃中后, $F_{1s}$ 谱中 P-F 键的相对含量增加。

**关键词:** X 射线光电子能谱;吡啶橙掺杂玻璃;结构特征

## 1 引言

近年来,人们对有机/无机玻璃复合材料的研制给予了很大的关注。该类材料之一是以有机原料为主,采用湿化学反应法(溶胶-凝胶法和有机改性硅酸盐法)制备而得,其二仍然以无机原料为主,引入有机染料或有机化合物,直接低温熔融制得。这类有机/无机玻璃复合材料,由于学科的交叉和特有的复合效应,将产生原单一材料不具备的新的性能。设计和控制新材料的组成和结构,使常规的单功能材料变成复合化的多功能、高功能材料,这必然使有机材料和无机材料间的界限变窄,拓宽其应用及开发领域。新型有机/无机玻璃复合材料的制备技术及性能的研究是国际上新兴的、活跃的研究领域。湿化学反应法制备的有机/无机玻璃,在结构上是利用硅氧键与某些有机基团的结合。本文是采用低温熔融法,以无机 Sn-P-Pb-O-F 系统为基质玻璃,利用磷酸盐玻璃可以进行大量阴离子取代的特点,控制 F/O 比例,使玻璃中生成一定的 P-F 键。由于玻璃中增加了分子结构特征,有机染料吡啶橙才可能引入并与玻璃中之 P-F 键端接。又由于采用了低温合成法,使有机染料稳定存在于玻璃之中。该吡啶橙掺杂玻璃将具备无机玻璃好的光学性质、机械性质、化学稳定性;同时由于染料的激活,使复合玻璃具有有机化合物良好的光物理响应特性及高的光学非线性,构成一种十分有发展前途的新型有机/无机玻璃复合材料。X-射线光电子能谱(XPS)详细研究了基质 Sn-P-O-F、Sn-P-Pb-O-F 系统玻璃和吡啶橙掺杂玻璃的结构特征及 F 在玻璃中的键合状态,给出了内壳层电子结合能、玻璃元素的原子组成、 $F_{1s}$ 和  $O_{1s}$ 分峰的相对含量及桥氧(BO)与非桥氧(NBO)的比例。

\* 国家高技术 863-715 主题,国家自然科学基金及应用光学国家重点实验室基金资助课题

收稿日期:1994年9月26日

## 2 实验过程

### 2.1 玻璃制备

以  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnF}_2$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  及  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_3$ (吡啶橙)等为原  
料,在电炉中低温熔化( $>600^\circ\text{C}$ ),制备出无色透明的 Sn-P-O-F、Sn-P-Pb-O-F 系统基质玻璃  
及有机染料吡啶橙掺杂的有机/无机玻璃。经研磨、抛光成所需要的样品。

### 2.2 光电子能谱(XPS)测试

表 1 元素的相对含量(原子个数)

样品 No	组 成				
	P	Pb	O	F	Sn
1	17.27	1.6	48.69	6.24	26.20
2	19.99	1.63	50.98	5.08	22.32
3	18.02	1.58	48.54	6.82	25.04
4	18.54	1.61	48.53	6.70	24.62
5	18.41		48.02	5.79	27.78
6	17.04		47.34	5.99	29.63

以 V. G. Scientific Limited ESCALAB-  
MK I 型光电子能谱仪分析了基质玻璃和吡  
啶橙掺杂玻璃的元素相对含量(表 1)、内壳层  
电子的结合能(表 2)、 $\text{F}_{1s}$ 和  $\text{O}_{1s}$ 的 XPS 谱的相  
对含量(表 3)。结合能的测试精度在 0.1~0.  
2eV 范围内。测试过程中校正了物理位移。

表 2 内壳层电子结合能(eV)

样品 No	$\text{F}_{1s}$	$\text{Pb}4f_{7/2}$	$\text{Sn}3d_{5/2}$	$\text{P}2p_{3/2}$	$\text{O}_{1s}$
1	687.2	684.7	139.0	486.8	531.4
2	687.2	684.7	139.1	486.8	531.6
3	687.1	684.6	139.2	487.1	531.6
4	687.1	684.6	139.2	487.2	531.6
5	687.0	684.6	139.0	487.0	531.4
6	687.0	684.6	139.0	487.0	531.3

表 3  $\text{F}_{1s}$   $\text{O}_{1s}$ 、分峰的相对含量

样品 No	$\text{F}_{1s}$		$\text{O}_{1s}$	
	687.0~687.2eV	684.6~684.7eV	533.8eV	531.4eV
1	66.67	33.33	15.89	84.11
2	74.47	25.53	18.79	81.21
3	60.86	29.14	17.39	82.61
4	70.86	29.14	17.36	82.64
5	58.14	41.86	18.09	81.94
6	45.68	54.34	22.86	77.14
7	75.00	25.00	22.67	77.33

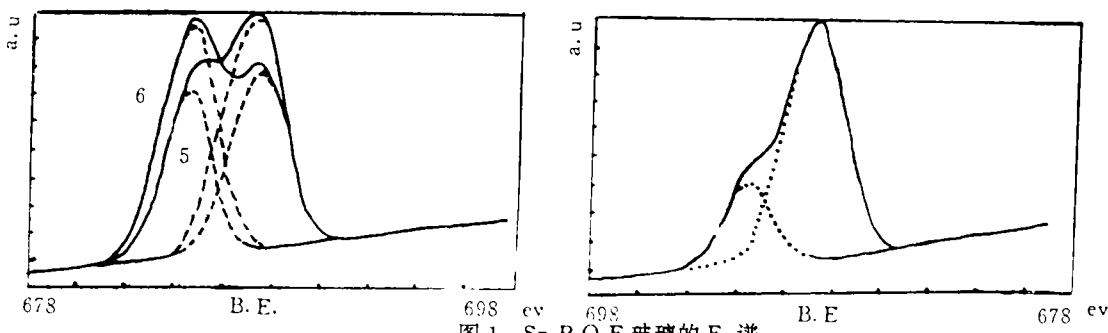


图 1 Sn-P-O-F 玻璃的 F<sub>1s</sub> 谱

### 3 测试结果分析

#### 3.1 Sn-P-O-F 系统玻璃的 XPS 分析

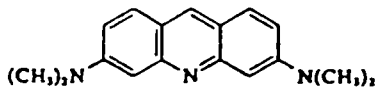
图 1 为 Sn-P-O-F 系统玻璃 (No. 5, 6) 的 F<sub>1s</sub> 谱可以看到在 687.0~687.2 eV 和 684.6~684.7 eV 结合能处有两个分峰, 说明 F 在该系统玻璃中以两种键合状态存在。表 2 中 Sn 3d<sub>5/2</sub> 的结合能为 486.8~487.2 eV, 这与 SnF<sub>2</sub> 中 Sn<sup>2+</sup> 的 3d<sub>5/2</sub> 的 487.2 eV 结合能很相近, 比 SnF<sub>4</sub> 中 Sn<sup>4+</sup> 的 487.6 eV 小 0.4 eV<sup>[1]</sup>。因此, 可以认为该玻璃中的 Sn 以二价态存在 (Sn<sup>2+</sup>)。F<sub>1s</sub> 谱中的低能峰显然是 Sn-F 键所致, 而高结合能边的分峰, 应该是 F 与玻璃生成体高价态的 P 构成的 P-F 键引起的。P 2p<sub>3/2</sub> 内壳层电子的结合能为 133.8~134.1 eV (表 2), 与文献<sup>[1]</sup>中 POBr<sub>3</sub> 的 134.0 eV 极为接近, Br、F 同属卤素, 我们可以推断, 该玻璃中也存在着 [POF<sub>3</sub>] 结构单元, 玻璃中 F 含量增加到生成一定的 [POF<sub>3</sub>] 结构单元时, 将使玻璃结构解聚。Sn/P 比由 1.5 增加到 1.7 时 (表 1), P-F 键的相对含量由 58.14% 降低到 45.86% (表 3), 同时 Sn-F 键相对含量增加。由 O<sub>1s</sub>、F<sub>1s</sub> 分峰的相对含量及 F<sub>1s</sub> 谱图可以看到, Sn-P-O-F 系统玻璃中, P-F 键与 Sn-F 键共存, 当 Sn/P 比例增加时, 玻璃中的 F 更多地与 Sn 结合构成 Sn-F 键。由表 1 和表 3 也可以看出, 当 F/O 比由 No. 5 的 0.12 增加到 No. 6 的 0.13 时, 玻璃中的桥氧 (BO, 位于 533.8 eV) 与非桥氧 (NBO 位于 531.4 eV) 的比例降低, 即 F 的增加破坏了玻璃中的桥氧键。

#### 3.2 Sn-P-Pb-O-F 系统玻璃

样品 No. 1~No. 4 为 Sn-P-Pb-O-F 系统玻璃, 相当于样品 No. 5, No. 6 中引入了 Pb 的组分。那么, 玻璃中的 M 为 Sn 和 Pb。Pb 的内壳层电子结合能为 139.0~139.2 eV, 与文献<sup>[1]</sup>中 PbF<sub>2</sub> 的结合能很接近 (约为 138.8 eV)。据此, 我们认为玻璃中大部 Pb 也是以二价态存在 (Pb<sup>2+</sup>)。玻璃中的 M 就成为 Sn+Pb。随着玻璃 No. 2→No. 3→No. 4→No. 1, 玻璃成分中 P 含量的逐渐减少, M/P 比例逐渐增加 (1.2~1.6), F<sub>1s</sub> 谱图中 P-F 键相对含量逐渐降低, M-F 键的相对含量逐渐增加。说明玻璃中 M/P 比例增加, F 更多地与 M 结合构成 M-F 键; 而 M/P 比例最小的 No. 2 玻璃, P-F 键的相对含量最高。即, P 含量高的玻璃, F 趋于更多地与 P 构成 P-F 键。

#### 3.3 吡啶橙掺杂玻璃的 XPS 分析

吡啶橙 (C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O) 为橙色粉末, 水溶液和醇溶液均为橙黄色带绿色荧光。其结构式如下:



以 No. 3 为基质  
玻璃, 掺入一定量的  
有机染料吡啶橙(根

据其分解温度, 确定掺杂温度), 制成带有绿色荧光的桔黄色有机/无机玻璃复合材料(表 3, No. 7)。图 2 示出基质玻璃(曲线 1)和吡啶橙掺杂玻璃(曲线 2)的  $F_{1s}$  的 XPS 谱, 同时参照表 3 不难看出, 在基质玻璃中掺入有机染料吡啶橙之后, F 的键合状态发生了变化, 即, P-F 键的相对含量增加, M-F 键的相对含量减少, BO/NBO 的比例由基质玻璃中的 0.21 增加到 0.23。而  $F_{1s}$  谱的分峰位置也产生了明显的变化; 高能峰(P-F 键合能峰位置)的结合能从 687.1 eV, 增加到 687.3 eV; 低能峰(M-F 键合能峰位置)的结合能从 684.6 eV 减小到 684.1 eV, 根据 XPS 测量精度, 可以基本排除物理位移, 那么这种结合能的位移必然是化学位移。众所周知, 原子中的内壳层电子是受核引力和外层诸电子的斥力影响的, 外层电子通过斥力对内层电子起一种屏蔽作用。当外层电子密度趋向增加时(比如正氧化态增加或与电负性小的原子结合), 这种屏蔽作用增强, 内层电子的结合能将减小。由于有机染料的引入, F 的化学环境发生了改变, 这种化学位移对低结合能的 M-F 键中的 F 影响尤为显著。这可能由于自由 F 离子更多地与强极性的  $Pb^{2+}$  构成 Pb-F 键所致。  $F_{1s}$  谱中低结合能值 684.1 eV 与  $PbF_2$  晶体的结合能值(684.1 eV)<sup>[2]</sup>相同, 更进一步证明了这一点。

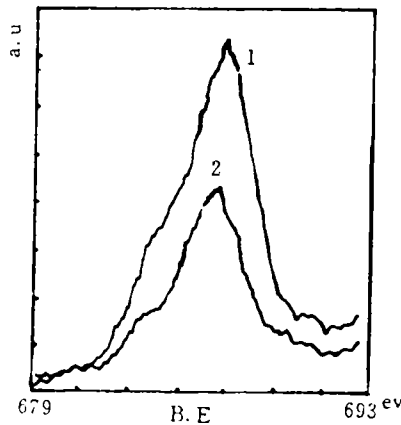


图 2 基质玻璃与  
掺杂玻璃的  $F_{1s}$  XPS 谱

## 4 结 论

(1) 采用低温熔合法制备有机/无机玻璃复合材料, 使有机化合物引入到无机玻璃中成为可能;

(2) 在本研究系统玻璃中引入氟化物, 构成 P-F 键, 增加了玻璃结构的分子特性, 保证了有机分子稳定地存在于复合玻璃之中;

(3) 有机染料吡啶橙掺入本研究的玻璃之中, 玻璃中的 F 趋向于更多地构成 P-F 键,  $F_{1s}$  的 XPS 谱发生了明显的化学位移;

(4) X-射线光电子能谱测试技术是研究玻璃结构有效的手段, 通过结合能发生的变化, 研究原子状态及其周围化学环境, 特别对研究玻璃中阴离子的键合更为有力。

## 参 考 文 献

[1] C. D. Wagnce et al., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, 美国  $\Phi$  公司

[2] Yuhu wang, Akiroshi Osaka at al., J. Mater. Science Lett., 1989, 8:421-423

## XPS Studies of Glass Doped Acridine Orange

Xi Shuzhen, Li Lei

*(State Key Laboratory of Applied Optics,  
Changchun Institute of Optics and Fine  
Mechanics, Chinese Academy of Sciences,  
Changchun 130021)*

### Abstract

The phosphate matrix glasses and organic/inorganic glass composites doped acridine orange were prepared by low temperature melting method. We have used X-ray photoelectron spectroscopy to study the structural characteristics of the glasses.  $F_{1s}$  has a doublet peak; one of the component peaks at 687.0 ~ 687.2 eV in binding energy was attributed to the fluorine in P-F bonds, and the other at 684.6 ~ 684.7 eV to the fluorine in M-F bonds ( $M = Sn^{2+}$  and/or  $Pb^{2+}$ ). The  $O_{1s}$  has also a doublet peak. The relative content of bridging oxygen (BO) and nonbridging oxygen (NBO) were given. The relative content of P-F bond in glass doped acridine orange were increased.

**Key words:** X-ray photoelectron spectra, Glass doped acridine orange, Structural characteristics